



# 銅ペースト電極とAZO界面層を用いたシリコン太陽電池の特性

著者	齋藤 友大
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	甲第18326号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00125150">http://hdl.handle.net/10097/00125150</a>

氏名	さいとう ともひろ 齋 藤 友 大
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	銅ペースト電極と AZO 界面層を用いたシリコン太陽電池の特性
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 小池 淳一 東北大学教授 小山 裕 東北大学教授 和田山 智正 東北大学准教授 須藤 祐司

## 要約

### 第1章 序論

結晶 Si 系太陽電池は太陽電池のマーケットシェアの割合を約 90%も占めており、今後の太陽光パネルの市場において発電量の大部分の割合を占める主流の太陽電池である。この Si 太陽電池の低コスト化と更なる普及拡大に向けて、集電電極である Ag から安価な Cu へと代替する研究が長年行われてきた。Cu 電極 Si 太陽電池の先行研究の一つにめっき Cu 電極 Si 太陽電池がある。200~250 °Cで窒素雰囲気下の熱処理を行うことで、電解めっき法によって形成された Cu 電極の結晶粒粗大化による更なる低抵抗化を実現させるだけでなく、ニッケルシリサイド(NiSi<sub>2</sub>)界面層を形成させ、Cu/Si 間の接触抵抗も低減させている。これにより、高い変換効率の実現が報告されている。しかしながら、電界めっき法によるプロセスは廃液処理、環境負荷、高い製造コスト、低いスループットといった数多くの課題を抱えているため、大量生産には向いていない。一方、Cu ペースト電極に関する研究として、熱硬化型樹脂を含む低温での Cu ペースト電極 Si 太陽電池が提案されている。しかし、Cu ペースト電極は熱硬化型樹脂を含んでいるため非常に高い配線抵抗率を有し、その Si 太陽電池効率は限定されている。Cu ペースト電極の抵抗率は、Ag のそれと同等の値が求められるが、ここで問題となるのが、Cu の酸化である。既存の Ag ペーストでは大気焼成でも酸化せず、低い電気抵抗率を有する電極形成が可能であるが、一方で、Cu ペーストは窒素雰囲気下で高温で熱処理したとしても酸化が生じ、さらに焼結性にも乏しく、高い電気抵抗率を避けられない。

そこで我々の研究グループでは、酸化焼成と還元焼成からなる二段階焼成を行い、雰囲気、温度、時間を詳細に制御することで、比抵抗が 3.5~5.5  $\mu\Omega$  cm で、かつ優れた焼結性を持つ Cu ペースト電極の形成法の確立を実現させている。この焼成条件は酸化雰囲気および還元雰囲気下での焼成を連続して行い、どちらも少なくとも 375 °Cの比較的高温の焼成温度を必要とする。しかしながら、Cu は Ag に比べて拡散係数が極めて速い。Cu が Si へ拡散した場合、Cu が Si 中に深い不純物準位を形成するため、キャリアの再結合中心となり、結果として太陽電池特性の劇的な劣化を招くことに繋がる。従って、この Cu ペーストの二段階焼成に耐え得る拡散バリア層を見出す必要があるが、既存の Ag ペースト電極 Si 太陽電池の性能に匹敵する、最適な拡散バリア層を有する Cu ペースト電極 Si 太陽電池は未開拓である。拡散バリア層は良好な拡散バリア性に加えて、低い接触抵抗率、

Cu と Si 間の強い密着強度、光学特性の観点から大きいバンドギャップを持つ材料が好ましい。本研究では、透明導電膜(TCO)の中でも Al 添加 ZnO(AZO)を Cu 拡散バリア層として選択し、実験を行った。AZO は  $10^{-5} \Omega \text{ cm}$  台の低い抵抗率と 90 %以上の光透過率を有していると報告されており、資源豊富、無毒性であるため環境負荷の観点から多くのメリットがある。それ故、Cu/AZO/Si 間の接触抵抗率は低く、光学特性に優れた値が得られると期待される。一方、AZO は Cu 拡散バリア性に関する研究はこれまでされておらず、また Cu ペーストと AZO との密着性についても不明である。このような背景から AZO 拡散バリア層を用いた Cu ペースト電極 Si 太陽電池の創製に向けて、以下の 5 つの項目について調査した。(1) AZO 膜の Cu 拡散バリア性、(2) AZO 膜の電気抵抗率、(3) Cu/AZO、AZO/Si 間における接触抵抗率、(4) AZO 膜の光学特性、および(5) Cu/AZO/Si 間の密着性。

## 第 2 章 実験方法

### 第 3 章 AZO の Cu 拡散バリア性

スパッタ法により成膜された Cu 膜を用いたモデル実験において、シート抵抗、X 線回折(XRD)、また透過電子顕微鏡(TEM)観察から、Cu と Si の相互拡散に対する AZO の拡散バリア性は、高真空熱処理下 700 °Cまで良好であることが明らかとなった。ペースト焼成に伴う AZO 膜の Cu 拡散バリア性に関する実験では、TEM-EDX 分析だけでなく  $C$ - $V$ 測定を行い、Si 中の内蔵電位  $V_{bi}$ 、不純物濃度  $N$ を算出することで Cu の拡散を調査した。バリア無の熱処理前後の Si 中の不純物濃度について、いずれにおいても不純物濃度は  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  オーダーであり、この濃度は n 型領域の p 濃度の値に相当する。このことは pn 接合界面まで Cu が拡散していないことを意味している。しかし、内蔵電位  $V_{bi}$ は著しく低下しており、n 型 Si へ拡散したことによって、Cu が Si 中にアクセプター準位を作り、キャリアの再結合となり、内蔵電位が低下したと考えられる。一方で、AZO が 5 nm の膜厚でも内蔵電位  $V_{bi}$ の低下はなく、Cu に対する拡散バリア性を有していることが分かった。酸化温度は Cu ペーストの焼成に必要な範囲の最大値 500 °Cでも、酸化後の Cu 粒子は Cu 酸化物となり、AZO の粒界を通して Si へ拡散することは考えられないため、還元焼成の温度、時間を変えて実験を行った。最小の膜厚 5 nm の AZO 膜は還元温度 450 °C、7 分 30 秒まで拡散バリア性を有していることが分かった。また、還元温度 475 °C以上になると、Cu の拡散が確認された。

### 第 4 章 AZO 膜の電気特性及び光学特性

Cu ペースト電極焼成プロセスに伴う AZO の電気特性変化および光学特性変化を調査した。さらに、AZO 膜の膜厚変化に伴う電気特性変化とその組織を調査した。AZO 電気抵抗率の酸化温度依存性は 400~500 °Cと酸化温度の上昇に伴い、キャリア密度が僅かに減少し、電気抵抗率も上昇した。一方、還元温度依存性に関しては温度上昇に関係なく、キャリア密度、抵抗率ともにほとんど変化がなかった。酸化焼成プロセス後の AZO 膜の電

気抵抗率は成膜直後の電気抵抗率に比べて、2 桁も高くなった。しかしながら、Cu ペースト還元のための還元雰囲気下での熱処理によって、酸化熱処理によって導入された酸素が還元され、より多くの酸素空孔の導入により成膜ままの as-depo. の電気抵抗率よりもより低い値を示した。ここで、 $Zn_i$  (Zn 格子間原子) は浅い準位に形成し、 $V_o$  (O 空孔) は比較的深い準位に形成すると報告されている。従って、AZO では還元熱処理により金属 Zn 原子が過剰に生成し、この Zn が ZnO の格子間位置に入りドナーとして働くため、Cu ペースト酸化還元焼成の工程を経た AZO 膜は as-depo. よりも多くのキャリアが生成したと考えられる。また、Cu ペーストの焼成条件で熱処理をしたことによって、紫外・可視光領域の透過率は 90 % 以上であり、光学バンドギャップも as-depo. の 3.4 eV に比べ大きい値 3.7 eV を示した。これは、キャリア濃度の増加に伴い、Burstein-Moss(BM)シフトに基づき、見かけ上のバンドギャップが大きくなったためであると考えられる。

AZO 膜の電気抵抗率の膜厚依存性について、AZO 膜厚が 60 ~70 nm 以上になると、キャリア濃度およびホール移動度が大きくなり、電気抵抗率が低下した。このとき膜厚 20 nm の AZO の電気抵抗率は  $1.60 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、100 nm は  $5.81 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  であった。XRD 回折と断面 TEM 観察を行った結果、膜厚の増加に伴い、c 軸の配向性が向上し ZnO の(002)面のピーク強度の増大及び半値幅が減少した。シェラーの式に基づいて、結晶粒径を算出した結果、結晶粒径が粗大化した。従って、AZO 膜厚の増加に伴うホール移動度の増加は、結晶性の向上と結晶粒粗大化によって起ったと考えられる。また、同時に結晶粒界の減少によってキャリアの粒界散乱が減少し、厚い膜厚ほどキャリア密度も増加したと考察される。

## 第 5 章 接触抵抗率と太陽電池特性

太陽電池特性のパラメータである直列抵抗  $R_s$  に寄与する Cu/AZO、AZO/Si 間の接触抵抗率の AZO 膜厚依存性を調査し、その接触抵抗と AZO 膜抵抗との関係を調べた。AZO 膜厚の増加に伴い、Cu/AZO 間の接触抵抗が低下したが、AZO/Si 間の接触抵抗は AZO 膜厚の変化に依らず一定であった。低い接触抵抗率を実現するためには 70 nm 以上の膜厚が必要であることが分かった。また、電極面積を  $A = 1 \text{ cm}^2$  と仮定することで、AZO 膜厚に対する直列抵抗  $R_s$  に起因する各成分を比較した。その結果、Cu/AZO/Si 間の接触抵抗に対する AZO 膜の抵抗成分はほぼ寄与せず、Cu/AZO 間の接触抵抗成分に律速することが明らかとなった。

接触抵抗率の酸化焼成温度依存性を調査した。酸化温度 400~500 °C の上昇に伴って、Cu/AZO、AZO/Si 間の接触抵抗率はともに上昇し、特に 475 °C を超えると急激に増加した。Cu/AZO 間の接触抵抗率は AZO 膜の酸化温度上昇によるキャリア濃度の減少によって増加したと考察される。一方で、酸化温度 500 °C 試料の断面 TEM 観察を行ったところ、AZO/Si 間に約 5 nm の界面層が形成されていた。AZO/Si 間近傍の界面層の化学結合状態を知るために XPS 分析を行った結果、この界面層は準安定的な  $ZnSi_xO_y$  から成る化合物層であることが分かった。この界面層は絶縁性であり、AZO/Si 間の接触抵抗率を増加させている原因になっていると推察される。太陽電池特性の酸化温度依存性について調査した。接触抵抗率の酸化温度依存性と同様に、直列抵抗  $R_s$  が 475 °C

以上になると急激に高くなり、曲線因子  $FF$  も同時に低下した。この結果として、太陽電池の変換効率  $E_H$  が大きく劣化した。この太陽電池特性の結果から、酸化温度は  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  が最適であると分かった。

AZO 膜厚変化とその光反射率との関係について調査した。膜厚が  $30\text{ nm}$  から  $110\text{ nm}$  に増加するにつれて反射率が減少した。膜厚が  $110\text{ nm}$  以上になると、短波長領域の反射率が増加した。また、 $110\text{ nm}$  の反射率は市販の反射防止膜 SiN と同等であることが分かった。したがって、AZO 層は、既存の反射防止膜 SiN と同等の光学特性と有しており、光反射率が最も低くなった  $110\text{ nm}$  が最適な膜厚であることが明らかとなった。

## 第6章 密着性と太陽電池特性

様々な Cu ペースト焼成条件において、Cu/AZO/Si 間の密着性をテープテストによって評価した。また、それらと太陽電池特性との関係について調査した。還元温度  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$  を超えると、Cu/AZO/Si 間の密着性が低下した。この密着性低下の原因は、AZO 膜が金属 Zn へ還元され、Cu ペースト電極中に固溶したためと考えられる。そして、Cu/AZO/Si 間の物理的コンタクトがなくなり直列抵抗  $R_s$  が増加した。さらに Cu が Si に拡散して、キャリアの再結合中心となり  $V_{oc}$  値が低下した。また、受光面の AZO 膜は金属 Zn に還元され、凝集に伴い、Si 表面が剥き出しとなって反射率が増加し、電流密度  $J_{sc}$  が減少した。以上の結果から、最適な還元温度は  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  であると分かった。

## 第7章 最適条件で作製した Cu ペースト電極 Si 太陽電池

第3~6章までの様々な実験で得られた最適な条件を基に、6インチサイズの反射防止膜 SiN 付きの Cu ペースト電極 Si 太陽電池を作製した。フォトリソグラフィー及び BHF によるエッチングによって、Cu 電極形成部の SiN を選択的に開口した。その後、最適な条件で太陽電池セルを作製した。6インチサイズセルで変換効率  $19.10\%$  を示し、既存の Ag ペースト太陽電池と同等の値が得られた。

## 第8章 結論

本章は、結論であり、3章から7章までに得られた結果をまとめている。